

16-
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-12246

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01M 8/02			H01M 8/02	B
8/04			8/04	J
8/10			8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-182701

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月25日

(71) 出願人 393025921

デュポン株式会社

東京都目黒区下目黒1丁目8番1号

(72) 発明者 向山 純

神奈川県横浜市中区早瀬二丁目2番1号

デュポン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 武田 敏比己

神奈川県横浜市中区早瀬二丁目2番1号

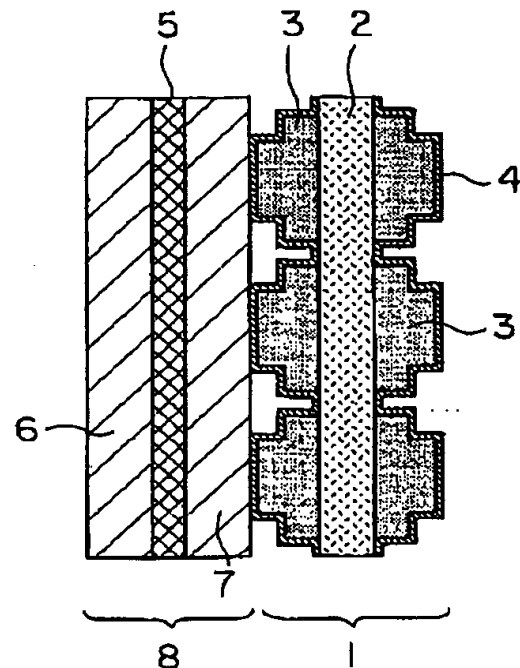
デュポン株式会社中央技術研究所内

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 固体高分子電解質型燃料電池のバイポーラプレートを樹脂成形して、ガス流通手段と集電体からなる構造を簡略化し、製造を容易にしながら、且つ腐食性電解質に対しての抵抗性、良好な集電機能をも維持する。

【解決手段】 固体高分子電解質膜とこれを挟持するガス拡散電極および両面に燃料及び酸化剤の供給及び排出用通路が設けられたガス分離板と集電体とを兼ねたバイポーラプレートからなる固体高分子電解質型燃料電池において、前記バイポーラプレートの主要構成要素を良好な流動性をもつポリマーを用いて成形し、更にその表面を金属または金属窒化物あるいは金属炭化物によってコーティング処理するものである。



(2)

特開平10-12246

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質膜とこれを挟持するガス拡散電極および両面に燃料及び酸化剤の供給及び排出用通路が設けられたガス分離板と集電体とを兼ねたバイポーラプレートからなる固体高分子電解質型燃料電池において、前記バイポーラプレートの少なくとも燃料及び酸化剤の供給及び排出用通路を形成する凸起を流動性に優れたポリマーによって形成し、更にその表面を金属または金属窒化物あるいは金属炭化物によってコーティング処理したことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は燃料及び酸化剤から電気エネルギーを直接に発生するためのガス拡散電極及び固体高分子電解質膜よりなる燃料電池に関するものであり、特に腐食性電解質に対して高い抵抗性を示すとともに、成形加工性に優れた構造を有する燃料電池のバイポーラプレートの構造体に関する。

【0002】

【従来技術】 近年、発電効率が高等の有利な特徴から開発が進められている固体高分子電解質型燃料電池は、互いに対向して配設されたガス拡散電極であるカソードおよびアノード、両電極間に介在し、両電極に接触するように保持されている固体高分子からなる電解質から構成される単位電池を、ガス流通手段を設けたバイポーラプレートを介して交互に複数個積層して構成されている。この燃料電池は、燃料及び酸化剤をそれぞれアノード側の燃料室及びカソード側の酸化剤室に供給することにより、アノードとカソード間の電気化学反応により発電を行わせるものである。

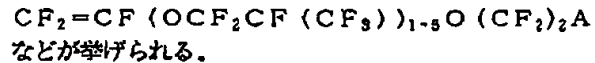
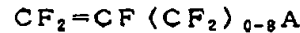
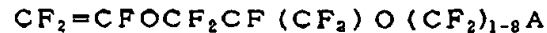
【0003】 燃料電池において、異なる電極に燃料と酸化剤を同時に独立して供給すると、これらの電極を横切って電気化学ポテンシャルが発生する。この電極を横切って電気的負荷を与えると、それらの間を電気が流れ、その結果、一つの電極で燃料が電気触媒的に酸化されると同時にもう一方の電極で酸化剤が電気触媒的に還元されることによって、前述のように化学反応エネルギーを直接電気エネルギーに変換させる効率のよい発電装置となる。

【0004】 本発明と同様の固体高分子電解質型燃料電池の電解質となるイオン交換膜の官能基を有する成分としては、含フッ素高分子を骨格とし、官能基として、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基およびホスホン酸基のいずれか一つまたは複数を含むものが挙げられる。

【0005】 電解質のイオン交換膜のポリマーとしては、テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}-\text{CF}_2)_n-\text{A}$ (式中 $m=0\sim 3$, $n=0\sim 12$, $q=0$ 又は 1 , $X=\text{F}$ 又は CF_3 , $A=\text{スル}$

ホン酸型官能基、カルボン酸型官能基、リン酸型官能基)で表わされるフルオロビニル化合物との共重合体が好適に採用され得る。

【0006】 上記フルオロビニル化合物の好ましい例としては



【0007】 なお上記官能基を有するフルオロカーボン重合体を構成するモノマーである上記テトラフルオロエチレンの代わりにヘキサフルオロプロピレン、クロトリフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシビニルエーテルの如きパーフルオロオレフィンを用いることも可能である。

【0008】 共重合後、必要であれば例えば加水分解等の後処理にてプロトン移動性の官能基へと変換させる。官能基を有する成分の交換容量は、1g当たりの官能基のモル数で定義され、通常、滴定法により測定される。一般的に官能基を有する成分の交換容量は、0.8～2ミリ当量/gであり、好ましくは0.9～2ミリ当量/gである。0.8ミリ当量/gより小さいと抵抗が大きくなり性能が低下する。また、2ミリ当量/gより大きいと、膜の構造物としての強度低下が大きくなる。

【0009】 このような固体高分子電解質膜として、米国デュポン社から商業的に入手可能なスルホン化パーフルオロカーボン膜(デュポン社商品名: ナフィオン)が膜の強度、寸法安定性および電気的特性で優れていることから利用されている。

【0010】 同時に強い耐蝕性を有し、ガス透過性がなく、良好な導電性を有するカーボンブロックを切削加工して形成されるバイポーラプレートの利用を必要とする。よってバイポーラプレートの製造が非常に難しい、または、電解質の一面にカソードを、他の面にアノードを形成した膜電極複合体からなる電池単位構成を積層して、各電池単位間に一般に広く使用されている炭素からなるバイポーラプレートを介在させて電気回路を構成すると、電解質と電極を横切ってバイポーラプレートに漏洩電流が流れる場合があり、それによるバイポーラプレートに腐食が生じる問題もあった。すなわち、隣接電池単位の電極間の接続を行い、しかも腐食性電解質体に対して高い抵抗性を示し、良好な集電体機能をも具備するとともに高度の構造的一体性を有するバイポーラプレートを単一の材料を用いて加工、製造することは困難であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 上述した技術における具体的問題は次の通りである。つまり、その両面に燃料及び酸化剤の供給及び排出用通路(ガス流通手段とい

(3)

特開平10-12246

う)を設け、更にそれらの通路を形成するバイポーラプレート凹凸形状及び配置が、ガス流の均一配分、均一な密度での電極面への供給を決定することから、非常に複雑な構造となるために、このバイポーラプレートを単一のカーボンブロックから切削加工によって製造することは多大な困難を伴う上に、良好な再現可能性を期待することができないために、製造効率に限界があった。

【0012】本発明は、上述の問題を解決するためのものであり、良好な流動性をもつポリマーを用いてバイポーラプレートを成形することにより、バイポーラプレートに設けられるガス流通手段の形状並びにガス流通手段と集電体との構造及びガス流通手段のバイポーラプレート内での配置を改良することによって腐食性電解質に対する耐性を有しながら、集電体機能をも保持し、且つ簡単な構造であり、簡単な製造方法によって製造することができ、小型軽量化を可能にするばかりでなく、製造コストを低くすることができる固体高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】また、請求項1の発明は、固体高分子電解質膜とこれを挟持するガス拡散電極および両面に燃料及び酸化剤の供給及び排出用通路が設けられたガス分離板と集電体とを兼ねたバイポーラプレートからなる固体高分子電解質型燃料電池において、前記バイポーラプレートの少なくとも燃料及び酸化剤の供給及び排出用通路を形成する凸起を良好な流動性をもつポリマーによって成形し、更にその表面を金属または金属窒化物あるいは金属炭化物によってスパッタリングまたは化学的气相蒸着法(CVD法)か、物理的气相蒸着法(PVD法)などによってコーティング処理したことを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の固体高分子電解質型燃料電池においては、バイポーラプレートのベース板材としてアルミニウム板を用いて、その表面に流動性に優れたポリマーを用いてガス流通手段を形成するための凸起を射出成形するものであり、キャビティ内に設けられたセット用の押えピンによってアルミニウム板がキャビティ内でセットされた後、金型を閉じ、良好な流動性をもつポリマーをキャビティ内に射出注入して、バイポーラプレートのアルミニウム板の表面に燃料及び酸化剤の供給及び排出用の通路の設けられているガス分離部が一体成形される。更にその供給及び排出用の通路を形成する凸起表面及びアルミニウム板の露出面をTi、Au、Nb、TiN、TiC、TiCN、CrN等の金属または金属窒化物、金属炭化物を使用して表面処理して集電体を形成する。このようにして得られたバイポーラプレートは、高強度、高弾性率、寸法安定性の良い耐熱性、耐蝕性、高度の構造的一体性、良好な芯特性を有する。これらの金属窒化物、金属炭化物は優れた耐蝕性、耐磨耗

性と $10^{-3}\Omega\text{cm}$ オーダーの体積固有抵抗率をもち表面処理に最適である。更にこのバイポーラプレートは、それを介して配置されるカソード、アノード及び固体高分子からなる電解質によって構成される膜電極接合体の電池単位構成を積層した燃料電池の構造を小型軽量化並びに製造コストの低減を達成できる。

【0015】このガス流通手段をバイポーラプレートのベース板材上に形成するために使用される流動性に優れたポリマーは、1mm厚以下のガス分離部を成形できるポリマーであり、これらポリマーの例としては、ポリフェニルスルフィド、変性ポリフェニレンオキシド、ポリオキシメチレン、ポリアミド、強化剤の含有量が10%以下のポリカーボネート、強化剤の含有量が30%以下のポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン、ポリメタクリル酸メチル、液晶ポリマー及びポリオレフィンがその流動性と表面平滑性から挙げられる。しかしながら、本燃料電池の通常の作動条件である、50℃～80℃、飽和水蒸気中において、長期間物性を保つことが可能で流れ性が良好であればこれらのポリマーに限定されるものではない。液晶ポリマーは加水分解に強く、成形時の流れ性が良好で本発明のような微細な構造物に最適である。また液晶ポリマーは含有金属イオンが他のポリマーに比べて極めて少量であるので、高分子電解質膜のイオン導電性を阻害することがない。好適な液晶ポリマーの構成成分としては、

i) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸の1つまたはそれ以上からなるもの、ii) 芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールの1つまたはそれ以上からなるもの、iii) 芳香族ヒドロキシカルボン酸の1つまたはそれ以上からなるもの、iv) 芳香族チオールカルボン酸の1つまたはそれ以上からなるもの、v) 芳香族ジチオール、芳香族チオールフェノールの1つまたはそれ以上からなるもの、vi) 芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンの1つまたはそれ以上からなるもの等から選ばれ、異方性溶融相を形成するポリマーは

a) i)とii)からなるポリエステル、b) iii)だけからなるポリエステル、c) i)とii)とiii)からなるポリエステル、d) iv)だけからなるポリチオールエステル、e) i)とv)からなるポリチオールエステル、f) i)及びiv)、v)からなるポリチオールエステル、g) i)及びiii)、vi)からなるポリエステルアミド、h) i)及びii)、iii)、vi)からなるポリエステルアミド等の組み合わせから構成される異方性溶融相を形成するポリエステルである。

【0016】液晶ポリマーを用いてガス流通手段を形成するための成形条件としては、例えば金型温度が60℃、樹脂温度が350～360℃、(デュボン社ゼナイト HX6130(デュボン社商品名)を使用した場合)、保圧0.5～1秒で成形サイクルが10秒程度で

(4)

特開平10-12246

あるのが典型的な例としてあげられる。

【0017】また、ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、あるいはこれらの共重合物が、その優れた耐酸特性、耐加水分解特性と良好な流動性により使用可能である。

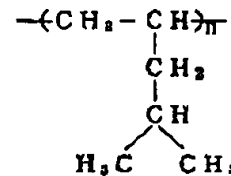
【0018】ポリエチレンは、エチレンの重合によって得られ、ポリエチレンの基本的分子構造は $-(CH_2)-$ が数千から数十万個も連鎖状につらなったものの混合物で、分子量分布のある長い鎖の炭化水素と考えられている。平均分子量が大になると、軟化点もやや上昇する。ポリエチレンは製法によって次のような種類がある。ポリエチレンはその原料であるエチレンガスを直接重合してつくるのであるが、重合する方法には高压法、中圧法及び低圧法があって、それぞれ性質の少しずつ異なるポリエチレンが得られる。

【0019】高压法でつくられたポリエチレンは密度が0.91~0.94で低密度ポリエチレン、中・低圧法でつくられたものは密度が0.91~0.97と幅が広く、0.94以上のものは高密度ポリエチレン、0.94未満のものは直鎖状低密度ポリエチレン (linear low density polyethylene) と分類される。ポリエチレンの成形条件としては、樹脂温度150~210℃、金型温度40~50℃、成形サイクル20~40秒程度で行うのが一般的である。

【0020】ポリプロピレンはプロピレン分子 $-(CH_2-CH(CH_3))-$ が立体的に規則正しく配列した結晶性の高分子であり、比重が0.90でポリメチルペンテンに次いで軽い。融点は165℃で、圧縮強さ、衝撃強度も良好で表面硬度は高い。成形性に関しては、非常に流動性がよく、厚さの薄いものや複雑な形の型物が容易に成形できる。成形の際の収縮はポリエチレンより少なく、また縦・横の収縮差が少なくバランスが良いポリマーである。ポリプロピレンの一般的な成形条件としては、樹脂温度190~230℃、金型温度40~80℃、成形サイクル20~40秒程度である。

【0021】ポリスチレンはスチレンモノマー $-(CH_2-CH(C_6H_5))-$ を重合して得られるポリマーで、成形性が良く、透明性が優れており、寸法安定性も良好で耐水性も高い。また酸・アルカリ類の薬品に対しては優れた耐薬品性を示す。ポリスチレンの成形条件は、樹脂温度200~230℃、金型温度30~50℃、成形サイクル30~60秒程度である。

【0022】ポリメチルペンテンは4-メチルペンテン-1をチーグラー・ナック触媒で重合したもので
【化1】



のような構造をもつ。融点は230℃~240℃で、比重は0.83で熱可塑性樹脂の中で最も軽い。耐薬品性も良好なポリマーである。

【0023】

【実施例】図1に示すように、バイポーラプレート1を構成するベース板2のアルミニウム板を、射出成形機のキャビティ型にセットし、型内に設けられたアルミニウム押えピンの働きによって固定され、金型を閉じて、流動性に優れたポリマー、例えば液晶ポリマーをキャビティ内に射出注入して、バイポーラプレート1のアルミニウム板2の表面に燃料及び酸化剤の供給及び排出用の通路の設けられているガス分離部3が一体成形された後、更にそのガス分離部3を形成されたバイポーラプレート1の表面にAu、Ti、Nb、TiN、TiC、TiCN、CrNなどから選択される金属または金属窒化物や金属炭化物を用いて一般によく知られている化学的気相蒸着法 (CVD法)、物理的気相蒸着法 (PVD法) やスパッタリング法により集電体としての金属薄膜4を形成する。前記の金属または金属窒化物、金属炭化物の薄膜4が表面に形成された流動性に優れたポリマーから形成されるガス分離部3の凸起の先端は、バイポーラプレートを介して積層されて電池のユニットが形成された場合、高分子電解質膜5、例えばスルホン化パーフルオロカーボン膜 (デュボン社商品名: ナフィオン) とこれをサンドイッチするカソード6およびアノード7によって一体形成された膜電極複合体8の外側の電極、例えばアノード7に当接される高さに形成されて集電するようになっているとともに、前記炭素板または金属板2の凹部と各電極との間にガス流通手段である燃料室が、カソード6の当接する側では酸化剤室が形成される。

【0024】

【発明の効果】本発明に係る固体高分子電解質型燃料電池は、以上説明したように、アルミニウムのベース板の表面に流動性に優れたポリマーを用いてガス流通手段を形成する凸起を射出成形し、その流動性に優れたポリマーのガス流通手段のための凸起部の表面コーティングによって金属または金属窒化物、金属炭化物の薄膜を形成し、集電体を設けたバイポーラプレートとすることによって、簡単な構造であり、簡単な製造方法によって製造することができ、小型軽量化を可能にするばかりでなく、製造コストを低くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る固体高分子電解質型燃料電池の実施の形態を示す構成図である。

(5)

特開平10-12246

【符号の説明】

- | | | | |
|---|-------------|---|---------|
| 1 | バイポーラプレート | 5 | 高分子電解質膜 |
| 2 | アルミニウム板 | 6 | カソード |
| 3 | ガス分離部 | 7 | アノード |
| 4 | 集電体としての金属薄膜 | 8 | 膜電極板合体 |

【図1】

